

## Вплив відпалу на оптичні властивості та дисперсію показника заломлення нанометрових плівок CdS

В.В. Кусьнеж<sup>1,\*</sup>, Р.Ю. Петрусь<sup>1</sup>, Г.А. Ільчук<sup>1</sup>, О.Я. Тузяк<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Національний університет „Львівська політехніка”, кафедра фізики,  
вул. С.Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

<sup>2</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра фізики твердого тіла,  
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна

(Одержано 07.05.2012; опубліковано online 29.10.2012)

У роботі досліджено оптичні властивості ультратонких ( $\sim 50$  нм) плівок CdS, одержаних хімічним поверхневим осадженням на прозорих скляних підкладках. Розглядається вплив атмосфери ( $\text{Ar}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$  та повітря) термічного відпалу на спектральні залежності коефіцієнтів відбивання  $R(\lambda)$  та поглинання  $\alpha(\lambda)$  плівок. За експериментальними характеристиками розраховано залежності коефіцієнтів екстинкції  $k(\lambda)$ , заломлення  $n(\lambda)$ , реальної  $\varepsilon_1(\lambda)$  та уявної  $\varepsilon_2(\lambda)$  частин оптичної діелектричної сталої плівок CdS відпалених у різних атмосферах. Визначено коефіцієнти формули Зельмейєра для опису залежностей  $n(\lambda)$  у видимій та ближній інфрачервоній області спектра.

**Ключові слова:** Напівпровідникові плівки, CdS, Відпал, Оптичні властивості, Дисперсія показника заломлення.

PACS numbers: 71.55.Gs, 81.16.Be, 68.55. – a

### 1. ВСТУП

Лише за останні три роки (2009-2011 рр.) сумарна потужність встановлених у світі сонячних станцій збільшилась втричі (з 22,9 до 67,4 ГВт) [1]. В даний час тонкоплівкові сонячні елементи (СЕ) вважають основною і недорогою альтернативою стандартним елементам на основі монокристалічних пластин [2]. Найбільша в світі електростанція на тонкоплівкових СЕ і 16-та (52 МВт) у списку найбільших електростанцій на базі сонячних батарей “Waldpolenz Solar Park” (Лейпціг, Німеччина) – реалізована на основі геропереходів CdS/CdTe [3]. Сьогодні максимальний ККД кращих плівкових СЕ CdS/CdTe становить 16,7 % [4] і знаходиться далеко від теоретичних 28-30 %. Подальше збільшення їх ефективності потребує використання нових підходів, зокрема, необхідні більш ефективні механізми поглинання світла.

Експериментальні дослідження органічних [5-6] та неорганічних [7-8] СЕ показали, що продуктивність тонкоплівкових елементів може бути значно покращена за допомогою металевих НЧ, нанесених на верхню частину фотоактивного шару. Підвищення ефективності роботи таких елементів пов'язане зі збільшенням оптичного поглинання тонкоплівковим шаром [9]. Це більш ефективне оптичне поглинання зумовлене розсіюванням на металевих НЧ [10], та його підсиленням в умовах збудження у активному шарі поверхневих плазмон-поляритонів [11, 12]. Таким чином, загальна поглинута потужність фотоактивним шаром у СЕ CdS/CdTe, що містить металеві НЧ може бути значно підвищена.

Локалізовані поверхневі плазмон-поляритони існують за умови:  $\varepsilon_m(\omega) \varepsilon_d(\omega) < 0$  та  $\varepsilon_m(\omega) + \varepsilon_d(\omega) < 0$ , де  $\varepsilon_m(\omega)$ ,  $\varepsilon_d(\omega)$  – діелектрична проникливість металу та діелектрика, відповідно [13]. Таким чином, для виконання умов виникнення поверхневих плазмонів необхідно знати оптичні характеристики середовищ,

на межі яких вони виникають. Метою роботи було визначення залежності коефіцієнтів екстинкції  $k(\lambda)$ , заломлення  $n(\lambda)$ , реальної  $\varepsilon_1(\lambda)$  та уявної  $\varepsilon_2(\lambda)$  частин оптичної діелектричної сталої плівок CdS та можливостей їх зміни шляхом відпалів у різних атмосферах.

### 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Плівки CdS одержано методом хімічного поверхневого осадження (ХПО) [14] з водного розчину  $\text{CdCl}_2$ , на попередньо підготовлену поверхню оптично однорідної скляної пластини.

З використанням растрового електронного мікроскопа РЕМ-106И («Селмі», м. Суми) досліджено морфологію поверхні та елементний склад плівок. Товщини плівок CdS визначали еліпсометром ЛЕФ-3М. Джерелом світла був He-Ne лазер ( $\lambda = 633$  нм). За допомогою спектрофотометра Shimadzu UV-3600 досліджено оптичні спектри поглинання та відбивання плівок CdS у видимій та ближній інфрачервоній області спектра.

Термічний відпал плівок проведено за 673 К, протягом 60 хв у атмосферах  $\text{Ar}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$  і повітря. Використані умови задовільняють вимоги подальшого використання плівок CdS у ролі “вікна” сонячного елемента на основі геропереходів з плівками CdTe, Cu(In, Ga)(Se, S)<sub>2</sub> [15, 16].

### 3. ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CdS

В процесі хімічного осадження прозорі скляні підкладки покривалися плівками світло-зеленого кольору, характерного для напівпровідникової сполуки кадмію сульфід. Результати Х-променевого мікроаналізу підтвердили стехіометричний склад плівок. Вони узгоджуються з нашими попередніми результатами [14], де досліджено кристалічність плівок методами Х-променевої дифрактометрії.

Товщина плівок до та після відпалів залишалась незмінною та становила  $47,5 \pm 7,5$  нм. Коефіцієнт

\* [w\\_kusnierz@polynet.lviv.ua](mailto:w_kusnierz@polynet.lviv.ua)

екстинкції  $k = 0 - 0,15$  та коефіцієнт заломлення  $n = 2,35 - 2,47$  плівок до відпалів визначали методом еліпсометрії за  $\lambda = 633$  нм.

### 3.1 Поглинання та відбивання плівок

Спектри відбивання  $R(\lambda)$  та поглинання  $\alpha(\lambda)$  ХПО плівок CdS до та після відпалів, наведено на рис. 1.

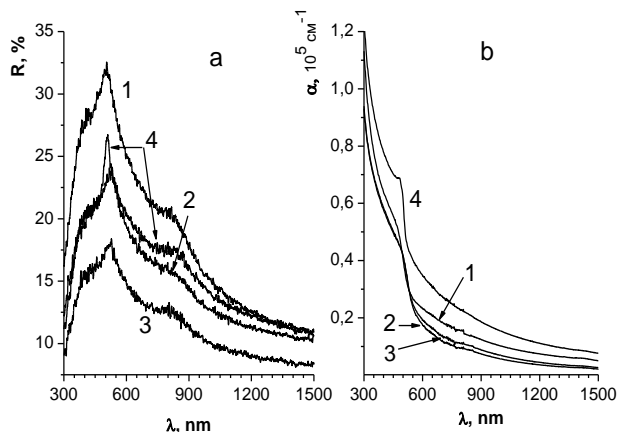


Рис. 1 – Спектри відбивання (а) та поглинання (б) плівок CdS не відпалених (1) та відпалених за 673 К протягом 60 хв: на повітрі (2); у аргоні (3); з нанесеною плівкою CdCl<sub>2</sub> (4)

Для плівок за довжин хвиль випромінювання більших  $\lambda \sim 490 - 530$  нм (енергіях, менших  $E_g$  матеріалу), відбувається суттєве зменшення коефіцієнта відбивання та поглинання, типове у області пропускання напівпровідників. В інтервалі довжин хвиль  $\lambda \sim 800 - 850$  нм, що відповідають області фоточутливості CdTe, Cu(In, Ga)(S, Se)<sub>2</sub>, відбивання та поглинання нетипово дещо зростають, а потім зменшуються практично до нуля. Така тенденція зберігається до довжин хвилі  $\lambda \sim 1500$  нм. В області прозорості  $\lambda > 490 - 530$  нм (енергіях фотонів, менших 2,53 eV) усі плівки мають високий коефіцієнт пропускання, який наближається до 80 – 95 %. Результати аналізу експериментальних даних показують, що оптичне пропускання плівок внаслідок відпалу збільшується: на повітрі на 5 %, у аргоні на 3 %, та зменшується з CdCl<sub>2</sub> на 3 % від величини пропускання невідпалених плівок. Відмінність коефіцієнта пропускання плівок відпалених за різних атмосфер, може бути обумовлена різною кристалічною та фазовою структурою цих зразків, що раніше нами спостерігалось з викристанням атомно-силової і растрової мікроскопії [15].

### 3.2 Дисперсія показника заломлення

За спектрами відбивання та поглинання плівок кадмію сульфід були розраховані спектральні залежності коефіцієнтів заломлення  $n(\lambda)$  та екстинкції  $k(\lambda)$ . Відомо, що ці коефіцієнти пов'язані між собою формулою Френеля:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (1)$$

де  $k = \alpha\lambda/4\pi$  коефіцієнт екстинкції [17].

Звідси, розрахувавши  $k$ , можна знайти показник

заломлення матеріалу

$$n = \left( \frac{1+R}{1-R} \right) + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (2)$$

Із значень коефіцієнтів заломлення та екстинкції можуть бути знайдені реальна  $\varepsilon_1$  та уявна  $\varepsilon_2$  частини оптичної діелектричної сталої  $\varepsilon$  плівок CdS

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (3)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (4)$$

де  $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = (n + ik)^2$ .

Розрахунок спектральних залежностей оптичних констант плівок CdS: показника заломлення  $n(\lambda)$  та екстинкції  $k(\lambda)$ , реальної  $\varepsilon_1(\lambda)$  та уявної  $\varepsilon_2(\lambda)$  частини оптичної діелектричної сталої  $\varepsilon$ , був проведений за допомогою пакетів прикладних математичних програм. Спектральні залежності відповідних коефіцієнтів наведені на рис.2 та 3.

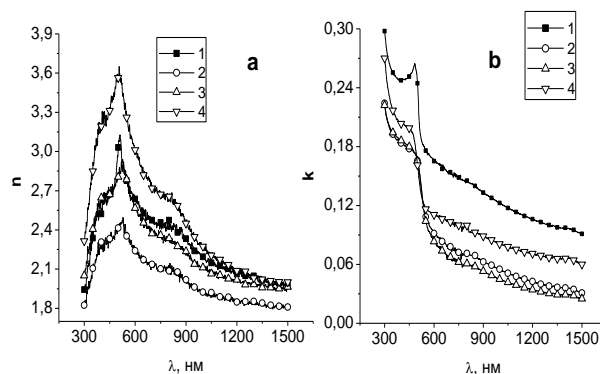


Рис. 2 – Спектральні залежності коефіцієнта заломлення  $n(\lambda)$  (а) та екстинкції  $k(\lambda)$  (б) плівок CdS невідпалених (1) та відпалених за 673 К протягом 60 хв: на повітрі (2); у аргоні (3); з нанесеною плівкою CdCl<sub>2</sub> (4)

З рис. 2 бачимо, що оптичні константи  $n$  і  $k$  у області прозорості CdS ( $\lambda > 490$  нм) зменшуються за збільшення довжини хвилі випромінювання (зниження енергії фотонів  $h\nu$ ). Значення коефіцієнтів заломлення  $n$ , дійсної  $\varepsilon_1$  та уявної частин діелектричної проникливості  $\varepsilon_2$  плівок кадмію сульфід, розраховані за довжини хвилі  $\lambda = 633$  нм, яка відповідає довжині хвилі лазерного випромінювання на якій проводили еліпсометричні вимірювання приведені у таблиці 1. Для невідпалених плівок експериментальне значення показника заломлення і розраховане практично збігаються, що підтверджує правильний вибір методу розрахунку та точність його реалізації.

Для відпалених плівок значення  $n$  змінюються в інтервалі 2,169 – 2,889, тоді як значення для монокристалічного матеріалу –  $n = 2,479 - 2,496$  ( $\lambda = 610$  нм) є близьким до значення вихідних плівок.

Залежності коефіцієнта заломлення від довжини хвилі можна апроксимувати формулою Зельмейєра

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_i \frac{B_i \lambda_{0i}^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0i}^2}, \quad (5)$$

Таблиця 1 – Деякі оптичні характеристики плівок CdS, відпалених у різних атмосферах

№	Атмосфера відпалу	$E_g$ , eV	Розраховані значення, $\lambda = 633$ нм			$B_i$ , $10^{-5}$ нм <sup>2</sup>	$\lambda_{01}$ , нм
			n	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$		
1.	без відпалу	2,42	2,46	6,50	0,83	1,07	504
2.	повітря	2,35	2,17	4,70	0,38	0,76	514
3.	Ar <sub>2</sub>	2,33	2,48	6,16	0,39	0,98	504
4.	CdCl <sub>2</sub>	2,41	2,89	8,34	0,64	1,06	514

де  $B_i = e^2 N_0 / (\pi m c^2) f_i$ ,  $N_0$  – число осциляторів в одиниці об'єму,  $f_i$  – сила  $i$ -го осцилятора,  $\lambda_{0i}$  – резонансна довжина хвилі  $i$ -го резонансу [17]. У області власного поглинання доцільно розглядати лише один резонанс, тобто  $i = 1$ , оскільки вплив інших осциляторів незначний. Ця формула дуже добре описує одержані залежності  $n(\lambda)$  для  $\lambda > 700$  нм, квадрат коефіцієнта кореляції  $R^2 \geq 0,995$ . Для усіх зразків визначені коефіцієнти формули Зельмейера (див. Таблицю 1)

Спектральні залежності реальної  $\varepsilon_1$  та уявної  $\varepsilon_2$  частини оптичної діелектричної представлені на рис. 3. Характер зміни реальної та уявної частин оптичної діелектричної сталої є подібним до того, що спостерігався для оптичних констант  $k(\lambda)$  та  $n(\lambda)$ , тобто їх значення монотонно зменшуються зі збільшенням довжини хвилі.

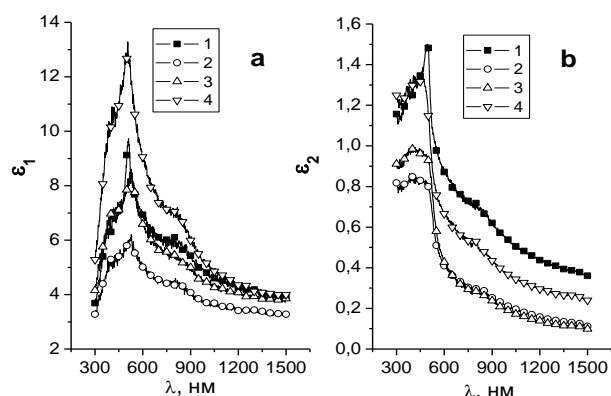


Рис. 3 – Спектральні залежності реальної  $\varepsilon_1(\lambda)$  (а) та уявної  $\varepsilon_2(\lambda)$  (б) частин оптичної діелектричної постійної плівок CdS товщиною 50 нм, невідпалених (1) та відпалених за 673 К протягом 60 хв: на повітрі (2); у аргоні (3); з нанесеною плівкою CdCl<sub>2</sub> (4)

Уявна діелектрична стала  $\varepsilon_2$  виявилася меншою на порядок від реальної частини  $\varepsilon_1$ . Значення  $\varepsilon_1$  та  $\varepsilon_2$ , розраховані за  $\lambda = 633$  нм, наведені в табл. 1. За цієї довжини хвилі реальна та уявна частини оптичної діелектричної сталої змінюються в інтервалі  $\varepsilon_1 = 4,699 - 8,337$  та  $\varepsilon_2 = 0,379 - 0,833$ . Ці значення також непогано корелюють з відомими даними  $\varepsilon_1 = 5,8$  та  $\varepsilon_2 = 0,28$  для монокристалів.

#### 4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що завдяки термічному відпалі у різних атмосферах (Ar<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub> та повітря, за 673 К протягом 60 хв.) ультратонких (50 нм) плівок CdS, нанесених методом хімічного поверхневого осадження, можна змінювати у відносно широких межах їх оптичні характеристики:  $n = 2,169 - 2,889$ ,  $\varepsilon_1 = 4,699 - 8,337$ ,  $\varepsilon_2 = 0,379 - 0,833$ .

Вірність виконаних розрахунків залежностей  $k(\lambda)$ ,  $n(\lambda)$ ,  $\varepsilon_1(\lambda)$  та  $\varepsilon_2(\lambda)$  для відпалених плівок з використанням формул Френеля підтверджується узгодженням отриманих результатів з експериментальними, отриманими еліпсометрично.

Дисперсію показника заломлення досліджених плівок описано з використанням формули Зельмейера. Визначено відповідні коефіцієнти, що дає змогу знайти числове значення  $n$  для будь-якої довжини хвилі з дослідженого діапазону.

Виконані дослідження дадуть змогу встановити умови підготовки хімічно осаджених плівок CdS для їх використання у якості вікна та діелектричного середовища у сонячних елементах з плазмон-поляритонними ефектами.

### Влияние отжига на оптические свойства и дисперсию показателя преломления нанометровых пленок CdS

В.В. Кусьнэж<sup>1</sup>, Р.Ю. Петрусь<sup>1</sup>, Г.А. Ильчук<sup>1</sup>, О.Я. Тузяк<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Національний університет "Львівська політехніка", ул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

<sup>2</sup> Львівський національний університет ім. Й. Франка, ул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна

В работе описываются оптические свойства ультратонких (~ 50 нм) пленок CdS, полученных химическим поверхностным осаждением на прозрачных стеклянных подложках. Рассматривается влияние атмосферы (Ar<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub> и воздуха) термического отжига на спектральные зависимости коэффициентов отражения  $R(\lambda)$  и поглощения  $\alpha(\lambda)$  пленок. По экспериментальным характеристикам рассчитаны зависимости коэффициентов экстинкции  $k(\lambda)$ , преломления  $n(\lambda)$ , реальной  $\varepsilon_1(\lambda)$  и мнимой  $\varepsilon_2(\lambda)$  частей оптической диэлектрической постоянной пленок отожженных в разных атмосферах. Определены коэффициенты формулы Зельмейера для описания зависимостей  $n(\lambda)$  в видимой и ближней инфракрасной области спектра.

**Ключевые слова:** Полупроводниковые пленки, CdS, Отжиг, Оптические свойства, Дисперсия показателя преломления.

# Effect of Annealing on the Optical Properties and the Refractive Index Dispersion of CdS Nanometer Films

V. Kusnezh<sup>1</sup>, R. Petrus<sup>1</sup>, H. Il'chuk<sup>1</sup>, O. Tuziak<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Lviv Polytechnic National University, 12, S. Bandera Str., 79013 Lviv, Ukraine

<sup>2</sup> Ivan Franko National University of Lviv, 50, Dragomanova Str., 79005 Lviv, Ukraine

The paper describes the optical properties of CdS ultrathin (~ 50 nm) films, fabricated by the chemical surface deposition on transparent glass substrates. The influence of the atmosphere (Ar<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub> and air) thermal annealing on the spectral dependence of the CdS films reflection coefficient  $R(\lambda)$  and absorption  $\alpha(\lambda)$  was investigated. The extinction coefficient  $k(\lambda)$ , refractive index  $n(\lambda)$ , real  $\varepsilon_1(\lambda)$  and imaginary  $\varepsilon_2(\lambda)$  parts of the optical dielectric constant of the films annealed in different atmospheres were calculated using the experimental characteristics. The coefficients of Sellmeier equation to describe the  $n(\lambda)$  dependence in the visible and near infrared spectrum were determined.

**Keywords:** Semiconductor films, CdS, Annealing, Optical properties, Dispersion of the refractive index.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. European Photovoltaic Industry Association, "Market Report 2011" (2012).
2. M.A. Green, *Third Generation Photovoltaics*, (Berlin: Springer: 2003).
3. [http://en.wikipedia.org/wiki/Waldpolenz\\_Solar\\_Park](http://en.wikipedia.org/wiki/Waldpolenz_Solar_Park).
4. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. Dunlop, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 39). Prog. Photovoltaics: Research and Application* **20**, 12 (2012).
5. A.J. Morfa, K.L. Rowlen, T.H. Reilly III, M.J. Romero, J.V. Lagemaath, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 013504 (2008).
6. S.S. Kim, S.I. Na, J. Jo, D.Y. Kim, Y.C. Nah, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 073307 (2008).
7. S.W. Tong, C.F. Zhang, C.Y. Jiang, G. Liu, Q.D. Ling, E.T. Kang, D.S.H. Chan, C. Zhu, *Chem. Phys. Lett.* **453**, 73 (2008).
8. D.M. Schaadt, B. Feng, E.T. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 063106 (2005).
9. D. Derkacs, S.H. Lim, P. Matheu, W. Mar, E.T. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 093103 (2006).
10. S. Pillai, K.R. Catchpole, T. Trupke, M.A. Green, *J. Appl. Phys.* **101**, 093105 (2007).
11. M.D. Yang, Y.K. Liu, J.L. Shen, C.H. Wu, C.A. Lin, W.H. Chang, H.H. Wang, H.I. Yeh, W.H. Chan, W.J. Parak, *Opt. Express* **16**, 15754 (2008).
12. B.J. Soller, D.G. Hall, *J. Opt. Soc. Am.* **19**, 2437 (2002).
13. В.В. Климов, *Наноплазмоника*, (Москва: ФИЗМАТ-ЛИТ: 2009).
14. L.A. Kosyachenko (Ed.), *Solar Cells – Thin-Film Technologies* (Rijeka: InTech: 2011).
15. Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, Р.Ю. Петрусь, О.Я. Тузяк, П.Й. Шаповал, С.В. Токарев, І.Т. Когут, *ФХТТ* **12** №4, 908 (2011).
16. Landolt-Börnstein, *Semiconductors; II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds, Group III*, Vol. 41b, (Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag: 1999).
17. Я.О. Довгий, І.В. Кітик, *Електронна будова і оптика нелінійних кристалів: Монографія*, (Львів: Світ: 1996).